

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
事項と同一であることを証明する。

is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
his Office.

願 年 月 日

of Application:

1991年 6月 4日

願 番 号

cation Number:

平成 3年特許願第132737号

願 人

ant (s):

松下電器産業株式会社

1992年 1月31日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Patent Office

深 沢



出証平 03-114447

【書類名】 特許願

【整理番号】 IK91157

【提出日】 平成 3年 6月 4日

【あて先】 特許庁長官 植松 敏 殿

【国際特許分類】 B32B 7/00

【発明の名称】 撥水撥油性フィルム

【請求項の数】 4

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 小川 一文

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 美濃 規央

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 曾我 眞守

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【郵便番号】 571

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代表者】 谷井 昭雄

【代理人】

【識別番号】 100095555

【郵便番号】 530

【住所又は居所】 大阪市北区西天満4丁目9番2号 西天満ビル210号

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 池内 寛幸

【電話番号】 06-361-9334

## 【代理人】

【識別番号】 100076576

【郵便番号】 530

【住所又は居所】 大阪市北区西天満4丁目9番2号 西天満ビル210号

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 佐藤 公博

【電話番号】 06-361-9334

## 【手数料の表示】

【納付方法】 予納

【予納台帳番号】 012162

【納付金額】 14,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9003743

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 撥水撥油性フィルム

【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面を凸凹に粗面処理したフィルムであって、その表面にフッ素を含む化学吸着単分子膜をシロキサン結合を介して形成させたことを特徴とする撥水撥油性フィルム。

【請求項2】 粗面処理したフィルム表面の凸凹の粗さが0.3ミクロン以下である請求項1記載の撥水撥油性フィルム。

【請求項3】 フィルムの材質がポリエチレンテレフタレート樹脂または3フッ化塩化ポリエチレン樹脂である請求項1記載の撥水撥油性フィルム。

【請求項4】 フィルム裏面に粘着材が塗布されている請求項1記載の撥水撥油性フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、撥水撥油フィルムに関する。さらに詳しくは、サンドブラスト法や型当て法、エッチング法を用いて、凸凹に粗面処理した表面にフロロカーボン系の撥水撥油性の単分子膜が形成されている撥水撥油フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】

撥水撥油性フィルムは、高層建築物や乗り物のガラス窓に貼り付けたり、電化製品や自動車、産業機器等の表面のカバーフィルムなどに有用なものである。

【0003】

従来より撥水撥油を目的として広く用いられているコーティング膜の製造方法は、一般に、A1（アルミニウム）基体などの表面をワイヤブラシや化学エッチング等で荒し、さらにプライマー等を塗布した後、ポリ4フッ化エチレン等のフロロカーボン系微粉末をエタノール等に懸濁させた塗料を塗布し乾燥後、約400℃程度で1時間程度熱処理をおこない基体表面にフロロカーボン系ポリマーを焼き付ける方法が用いられてきた。

【0004】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、前記従来技術は製造は容易であるが、ポリマーと基体は単にアンカー効果でのみ接着されているに過ぎないため、基体との密着性に限界があり、また、コーティング膜表面は約400℃の高温熱処理をおこなうため表面が平坦化されて良好な撥水撥油性が得られなかった。また、プラスチックフィルムなどへのコーティングは不可能であった。従って、高層建築物や乗り物のガラス窓に貼り付けたり、電化製品や自動車、産業機器等の撥水撥油性のコーティング膜を必要とする機器の製造方法としては不十分であった。また他の方法として、フロロカーボン系ポリマー塗料を塗布する手段もあるが、ポリマーと基体は単にアンカー効果でのみ接着されているに過ぎないため、基体との密着性に限界があった。

【0005】

本発明は、前記従来技術の課題を解決するため、フィルム表面に密着性よく且つピンホール無く、撥水撥油性に優れ、耐熱性、耐候性、耐摩耗性にも優れたコーティング膜を有する撥水撥油性フィルムを提供することを目的とする。

【0006】

## 【課題を解決するための手段】

前記目的を達成するため、本発明の撥水撥油フィルムは、表面を凸凹に粗面処理したフィルムであって、その表面にフッ素を含む化学吸着単分子膜をシロキサン結合を介して形成させたことを特徴とする。

【0007】

前記構成においては、粗面処理したフィルム表面の凸凹の粗さが0.3ミクロン以下であることが好ましい。

また前記構成においては、フィルムの材質がポリエチレンテレフタレート樹脂またはフッ化塩化ポリエチレン樹脂であることが好ましい。

【0008】

さらに前記構成においては、フィルム裏面に粘着材が塗布されていることが好ましい。

【0009】

## 【作用】

前記本発明の構成によれば、表面を凸凹に粗面処理したフィルムであって、その表面にフッ素を含む化学吸着単分子膜をシロキサン結合を介して形成させているので、フィルム表面に密着性よく且つピンホール無く、フッ素系コーティング膜でありながら、撥水撥油性に優れ、耐熱性、耐候性、耐摩耗性にも優れたコーティング膜を有する撥水撥油性フィルムとすることができる。

【0010】

また、粗面処理したフィルム表面の凸凹の粗さが0.3ミクロン以下であるという本発明の好ましい構成によれば、光透過性に優れておりフィルムの可視光域での光透過特性を妨げることもない。

【0011】

また、フィルムの材質がポリエチレンテレフタレート樹脂または3フッ化塩化ポリエチレン樹脂であるという本発明の好ましい構成によれば、カバーフィルムや保護フィルムとして好ましい品質特性を発揮することができる。

【0012】

さらに、フィルム裏面に粘着材が塗布されているという本発明の好ましい構成によれば、貼着するべき基材に簡単に貼りつけることができる。

【0013】

## 【実施例】

本発明の撥水撥油フィルム貼着用の基材としては、乗り物のウインドーガラスやフロントガラス、眼鏡用レンズ、建物の窓ガラス等のガラス、または衛生陶器、食器、花器、水槽等のセラミック製品、またはサッシ、ドア建物の外壁等の金属製品、または家具やカバー用フィルム等数々ある。また、フィルム材料としては、3フッ化塩化ポリエチレンなどのフッ素樹脂系フィルムやポリエチレンテレフタレート等のポリエステル系フィルム、ポリイミド系フィルム、ナイロンなどのポリアミド系フィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム等がある。

【0014】

本発明に用いることができるフロロカーボン系界面活性剤の一例としては、 $\text{C F}_3 (\text{C F}_2)_7 (\text{C H}_2)_2 \text{S i C l}_3$ 、 $\text{C F}_3 (\text{C F}_2)_5 (\text{C H}_2)_2 \text{S i C l}_3$ 、 $\text{C F}_3 \text{C H}_2 \text{O} (\text{C H}_2)_{15} \text{S i C l}_3$ 、 $\text{C F}_3 (\text{C H}_2)_2 \text{S i} (\text{C H}_3)_2 (\text{C H}_2)_{15} \text{S i C l}_3$ 、 $\text{F} (\text{C F}_2)_4 (\text{C H}_2)_2 \text{S i} (\text{C H}_3)_2 (\text{C H}_2)_9 \text{S i C l}_3$ 、 $\text{F} (\text{C F}_2)_8 (\text{C H}_2)_2 \text{S i} (\text{C H}_3)_2 (\text{C H}_2)_9 \text{S i C l}_3$ 、 $\text{C F}_3 \text{C O O} (\text{C H}_2)_{15} \text{S i C l}_3$  等があり、アルキル鎖部分にビニレン基やエチニレン基を付加したり組み込んでおけば、単分子膜形成後5メガラド程度の電子線照射で架橋できるので、さらに硬度を向上させることも可能である。

#### 【0015】

本発明においては、予めフィルム表面をサブミクロン乃至ミクロンオーダで凸凹にエッチングしたり、サンドブラスト処理や型当て法で粗面加工する工程と、一端にクロロシラン基 ( $\text{S i C l}_n \text{X}_{3-n}$  基、 $n=1, 2, 3$ 、Xは官能基) を有し他の一端に直鎖状フッ化炭素基を含むクロロシラン系界面活性剤をフィルム表面に化学吸着し単分子吸着膜を形成する工程をからなり、表面にきわめて撥水撥油効果の高いフッ化炭素系化学吸着単分子膜を作製できる。

#### 【0016】

また、予めフィルム表面をサブミクロン乃至ミクロンオーダで凸凹にエッチングしたりサンドブラスト処理して粗面加工する工程に続き、クロロシラン基を複数個含む物質を混ぜた非水系溶媒に接触させて前記フィルム表面の水酸基と前記クロロシラン基を複数個含む物質のクロロシラン基とを反応させて前記物質を前記フィルム表面に析出させる工程と、非水系有機溶媒を用い前記フィルム上に残った余分なクロロシラン基を複数個含む物質を洗浄除去した後水と反応させる工程を挿入し、前記フィルム表面にシラノール基を複数個含む物質よりなる単分子膜を形成する工程と、一端にクロロシラン基 ( $\text{S i C l}_n \text{X}_{3-n}$  基、 $n=1, 2, 3$ 、Xは官能基) を有し他の一端に直鎖状フッ化炭素基を含むクロロシラン系界面活性剤をフィルム表面に化学吸着し単分子吸着膜を累積する工程を行うので、より分子吸着密度の大きなフッ化炭素系化学吸着単分子膜を作製できる。

#### 【0017】

フィルム表面の粗面荒さはサブミクロン乃至ミクロンオーダー、つまり、0.3ミクロン以下であることが好ましく、この場合、光透過性に優れておりフィルムの可視光域での光透過特性を妨げることもない。フィルム表面の粗面荒さが0.3ミクロンより荒くなっても、撥水撥油性には影響はなく、やや光学的特性が落ちるが用途によって問題はない。たとえば遮光性フィルムや、曇りガラスのような特性を出す場合は、粗面荒さはかなり荒いほうが好ましい。

#### 【0018】

また、フィルム裏面に粘着材を塗布しておけば、貼着すべき基材に簡単に貼りつけることができ、光学的特性にも影響しない。なお粘着材の表面には剥離シートを存在させてもよい。

#### 【0019】

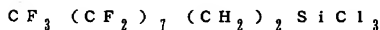
以下に具体的な実施例を説明する。なお以下の実施例において、単に%と表示しているのはwt%を意味する。

#### 実施例1

図1に示すように、膜厚100ないし200ミクロン( $\mu\text{m}$ )の3フッ化塩化ポリエチレンフィルム1を用意し、真空チャンバー中で $10^{-1}$ 乃至 $10^{-2}$ Paに保持し、予め表面を酸素を含むRFグロー放電によるプラズマ雰囲気中でスパッタエッチングする、例えば放電電力密度 $0.15\text{W}/\text{cm}^2$ で1乃至10分処理して表面に凸凹を形成する。なおこのとき、表面粗さは、およそ0.1ミクロン程度となりフィルムが失透することはなかった(図1(a))。実際上は、0.3ミクロン以下であれば、可視光の波長に比べ十分小さいので失透することなく、エッチング条件は適宜選べばよい。次に、フロロカーボン基及びクロロシラン基を含む物質を混ぜた非水系の溶媒、例えば、下記(化1)を用い、5%程度の濃度で溶かしたアフルード(旭ガラス製フッ素系の溶剤)溶液を調整した。

#### 【0020】

【化1】

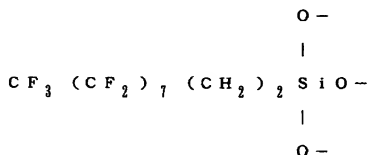


【0021】

前記粗面処理されたフィルムを調整溶液に1時間程度浸漬すると、フィルムは酸素プラズマでエッチングされており表面に水酸基(OH)が形成されているので表面で脱塩酸反応が生じ、フィルム表面に下記(化2)の結合が生成され、フッ素を含む単分子膜2が化学結合した状態で凸凹に沿って形成できた。

【0022】

【化2】



【0023】

なお、この単分子膜は碁番目試験を行なっても全く剥離することがなかった。ここで図1(b)は、図1(a)のA部分の拡大模式図である。また、この場合、フロロカーボン基は配向した状態で表面に形成されるため、表面エネルギーが極めて低く、水に対する濡れ角度は135~145度であった。

【0024】

## 実施例2

例えば、ポリエチレンテレフタレートフィルム11を用意し、真空チャンパー中で $10^{-1}$ 乃至 $10^{-2}$ Paに保持し、予め表面を酸素を含むRFグロー放電によるプラズマ雰囲気中でスパッタエッチングする、例えば放電電力密度0.1W/cm<sup>2</sup>で1乃至5分処理して表面に凸凹を形成する。なお、この時、表面粗さは

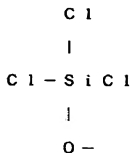
、およそ0.1ミクロン程度となりフィルムが失透することはなかった。実際上は、0.3ミクロン以下であれば失透しないので、エッチング条件は適宜選べばよい。また透明性を必要としないフィルムの場合は、数十ミクロン程度の粗面加工を行っても十分効果があつた。

## 【0025】

次に、多数のクロロシラン基を含む試薬、例えば、 $\text{SiCl}_4$  ( $\text{SiHCl}_3$ 、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Cl}-(\text{SiCl}_2\text{O})_n-\text{SiCl}_3$  ( $n$ は整数))を5%程度の濃度で溶かしたアフルード(旭ガラス製フッ素系の溶剤)溶液を調整し、前記粗面処理されたフィルムを1時間程度浸漬すると、フィルムは酸素プラズマでエッチングされており図2(a)に示すように、表面に水酸基(OH)12を含んでいるので表面で脱塩酸反応が生じ、フィルム表面に下記(化3)、(化4)の様に分子が $-\text{SiO}-$ 結合を介して表面に固定される。

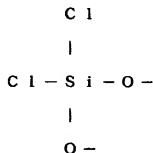
## 【0026】

## 【化3】



## 【0027】

## 【化4】

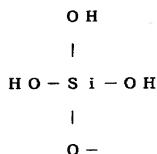


## 【0028】

その後、非水系の溶媒例えばアフルード（旭ガラス製フッ素系の溶剤）で洗浄して、さらに水で洗浄すると、フィルムと反応していない $\text{SiCl}_4$ 分子は除去され、図2（b）に示すように表面に下記（化5）（化6）等のシロキサン単分子膜13が化学結合した状態で得られる。

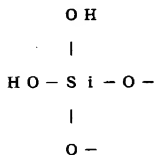
## 【0029】

## 【化5】



## 【0030】

## 【化6】

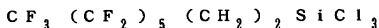


## 【0031】

そこで、次にフロロカーボン基及びクロロシラン基を含む物質を混ぜた非水系の溶媒、例えば、下記（化7）を用い、3%程度の濃度で溶かしたアフルード（旭ガラス製フッ素系の溶剤）溶液を調整した。

## 【0032】

【化7】

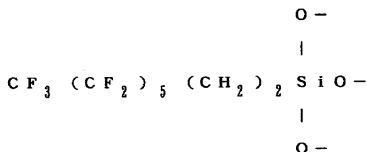


【0033】

前記単分子膜の形成されたフィルムを調整溶液に1時間程度浸漬すると、フィルム表面は多数の水酸基(OH)を含んでいるので表面で脱塩酸反応が生じ、フィルム表面に下記(化8)の結合が生成され、図2(c)に示すようにフッ素を含む単分子膜14が化学結合した状態で凸凹に形成できた。またこの膜は実施例1に比べて高密度に形成できた。

【0034】

【化8】



【0035】

なお、この単分子膜は碁番目試験を行なっても全く剥離することがなかった。また、この場合、フロロカーボン基は配向した状態で表面に形成されるため、表面エネルギーが極めて低く、水に対する濡れ角度は140～150度であった。

【0036】

さらに、このようにして得られた撥水撥油性フィルムの裏面に粘着材を塗布しガラスに張ってみたが、きわめて撥水撥油性の高い透明なガラスが得られた。さらに汚れも付きにくく、付いても簡単に除去できて、実用性はきわめて高いものであった。

【0037】

以上の実施例の通り、予めフィルム表面をサブミクロン乃至ミクロンオーダーで凸凹にエッチングしたり、サンドブラスト処理や型当て法で粗面処理したフィルム表面に、一端にクロルシラン基 ( $\text{SiCl}_n\text{X}_{3-n}$  基、 $n=1, 2, 3$ 、 $\text{X}$ は官能基) を有し他の一端に直鎖状フッ化炭素基を含むクロロシラン系界面活性剤をシロキサン結合を介して化学吸着させフッ化炭素系単分子吸着膜を形成するため、撥水撥油効果の高く剥離することがない。フィルム表面の粗面荒さはサブミクロン乃至ミクロンオーダーであり、また単分子膜の膜厚がナノメートルレベルであるため、光透過性に優れておりフィルムの光学的特性を妨げることがなく、耐久性に優れたものとしてすることができる。

【0038】

#### 【発明の効果】

以上説明した通り、本発明によれば、きわめて撥水撥油効果の高い膜を表面に有する透明フィルム作成でき、この膜は化学結合（共有結合）でフィルム表面に固定されているため、傷ついたり剥離したりすることもなく、耐久性に優れ、耐熱性、耐候性、耐摩耗性にも優れたコーティング膜を有する撥水撥油性フィルムとすることができる。また、直接基材表面を処理することなく、ただ超撥水撥油フィルムを張りつけるだけできわめて簡単に様々な基材表面を撥水撥油性にできる。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

(a) 本発明の第1の実施例である撥水撥油性膜形成前の3フッ化塩化ポリエチレンフィルムの断面概念図である。

(b) 本発明の第1の実施例である3フッ化塩化ポリエチレンフィルムに撥水撥油性膜を形成後のフィルム表面 (a) のA部を分子レベルまで拡大した断面概念図である。

##### 【図2】

(a) 本発明の第2の実施例であるポリエチレンテレフタレートフィルムに撥水撥油性膜形成前のフィルム表面を分子レベルまで拡大した断面概念図である。

(b) 本発明の第2の実施例であるポリエチレンテレフタレートフィルムに撥

水撥油性膜形成中のフィルム表面を分子レベルまで拡大した断面概念図である。

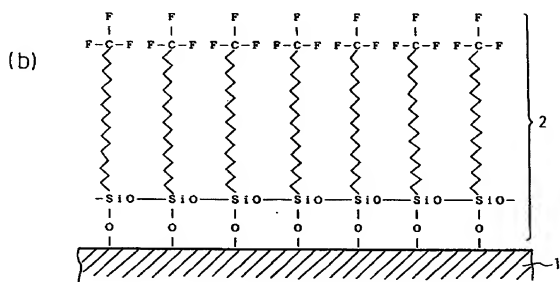
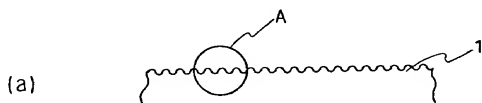
(c) 本発明の第2の実施例であるポリエチレンテレフタレートフィルムに撥水撥油性膜形成後のフィルム表面を分子レベルまで拡大した断面概念図である。

【符号の説明】

- 1 3フッ化塩化ポリエチレンフィルム
- 2 単分子膜
- 11 ポリエチレンテレフタレートフィルム
- 12 シロキサン単分子膜
- 13 単分子膜

【書類名】 図面

【図1】





【書類名】 要約書

【要約】

【目的】表面を凸凹に粗面処理したフィルムの表面に、フッ素を含む化学吸着単分子膜をシロキサン結合を介して形成させることにより、薄くて耐久性に優れた撥水撥油性フィルムとする。

【構成】ポリエステル、3フッ化塩化ポリエチレンなどのフィルム1の表面を凸凹に粗面処理し、フロロカーボン基及びクロロシラン基を含む物質を混ぜた非水系の溶媒に接触させ、非水系の溶媒で洗浄し、フィルム表面に撥水撥油性に優れた化学吸着した単分子膜2を形成する。フッ素を含む化学吸着単分子膜2はシロキサン結合を介してフィルム基材と化学結合（共有結合）しているので、薄くて耐久性に優れた撥水撥油性フィルムを形成できる。

【選択図】 図1

【書類名】  
【訂正書類】

職権訂正データ  
特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】

000005821

【住所又は居所】

大阪府門真市大字門真1006番地

【氏名又は名称】

松下電器産業株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】

100095555

【住所又は居所】

大阪府大阪市北区西天満4丁目9番2号 西天満ビル210号室 池内・佐藤特許事務所

【氏名又は名称】

池内 寛幸

【代理人】

【識別番号】

100076576

【住所又は居所】

大阪府大阪市北区西天満4丁目9番2号 西天満ビル210号室 池内・佐藤特許事務所

【氏名又は名称】

佐藤 公博

## 出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005821]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府門真市大字門真1006番地  
氏 名 松下電器産業株式会社